

⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3730820 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 37 30 820.3
㉑ Anmeldetag: 14. 9. 87
㉒ Offenlegungstag: 4. 8. 88

⑤ Int. Cl. 4:
C 08 L 27/06

C 08 J 5/18
B 32 B 27/30
B 32 B 27/18
A 01 N 25/34
C 09 D 5/14
C 09 D 3/74
// (C08J 5/18,
C08L 27:06)C08J 3/2
0,5/12,7/04,
A01N 37/32,59/00,
41/06

DE 3730820 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
21.01.87 JP P 12119/87

⑦① Anmelder:
Daicel Chemical Industries, Ltd., Sakai, Osaka, JP

⑦④ Vertreter:
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Kinkeldey, U.,
Dipl.-Biol. Dr.rer.nat.; Bott-Bodenhausen, M.,
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Ehnold, A., Dipl.-Ing.;
Schuster, T., Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte, 8000
München

⑦② Erfinder:
Murabayashi, Katsuyoshi, Sakai, Osaka, JP; Kotani,
Motoharu, Himeji, Hyogo, JP; Sato, Keishi, Suita,
Osaka, JP

⑤④ Desodorierende und schimmelverhütende Bahn bzw. Schicht

Die Erfindung betrifft eine Bahn bzw. Schicht mit desodo-
rierender und schimmelverhütender Wirkung, die ein Vinyl-
chloridharz, ein Desodorierungsmittel, das in Wasser kaum
löslich oder unlöslich ist, und ein Pilzbefallverhütungsmittel,
das in Wasser kaum löslich oder unlöslich ist, umfaßt.

DE 3730820 A1

Patentansprüche

1. Desodorierende und schimmelverhütende Bahn bzw. Schicht, gekennzeichnet durch ein Vinylchloridharz, ein Desodorierungsmittel, das in Wasser kaum löslich oder unlöslich ist, und ein Pilzbefallverhütungsmittel, das in Wasser kaum löslich oder unlöslich ist.
2. Bahn nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 30 g Desodorierungsmittel pro 1 m² Bahn und 0,1 bis 3 g Pilzbefallverhütungsmittel pro 1 m² Bahn umfaßt.
3. Bahn nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Desodorierungsmittel und das Pilzbefallverhütungsmittel in das Vinylchloridharz eingemischt werden und darin enthalten sind.
4. Bahn nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Schicht aus einem Vinylchloridharz und eine weitere dünne Schicht, die auf der Vinylchloridharzschicht vorgesehen ist, umfaßt, wobei die dünne Schicht das Desodorierungsmittel und das Pilzbefallverhütungsmittel enthält.
5. Bahn nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die dünne Schicht aus Papier, Stoff, einem Harzübergzug oder einem Klebstoff gebildet wird.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vinylchloridharzbahn bzw. -schicht bzw. -folie, die sowohl eine desodorierende Wirkung als auch antibiotische Wirkungen, wie pilzbefallverhütende, schimmelverhütende und ungeziefer- bzw. schädlingsverhütende Wirkungen aufweist, insbesondere eine Vinylchloridharzbahn für Wandbekleidungen bzw. -bespannungen.

Als Wandbekleidungsmaterialien in Gebäuden werden verschiedene Materialien verwendet; nach ihrer Aufbringung entstehen jedoch in vielen Fällen verschiedene schlechte Gerüche. Es werden viele Probleme beobachtet, wie eine Entfärbung oder ein Schimmelbefall des Wandbekleidungsmaterials, aufgrund von Feuchtigkeitbildung wegen der Verwendung von Wasser in Beton und Pasten und unzureichender Luftdurchlässigkeit des Materials. Es wurden bereits Versuche unternommen, um ein Wandbekleidungsmaterial mit einem Deodorant oder einem pilzbefallverhütenden Mittel durch Beschichten oder Imprägnieren des Materials damit zu versehen. In vielen Fällen wird jedoch ein Ausfließen, eine Entfärbung und ein Verlust der Wirksamkeit des wirksamen Bestandteils durch Wasser verursacht. Es sind bisher noch keine in der Praxis geeigneten Wandbekleidungsmaterialien dieser Art erhalten worden.

Erfindungsgemäß wird ein Bahn- bzw. Schichtmaterial zur Verfügung gestellt, das im Inneren eines Hauses oder eines Gebäudes, insbesondere als Wandbekleidung, geeignet ist. Es ist verbessert bezüglich seiner Desodorierung, der pilzbefallverhütenden Eigenschaften und der wasserbeständigen Eigenschaften.

Eine erfindungsgemäße desodorierende und ungezieferverhütende Bahn bzw. Schicht umfaßt ein Vinylchloridharz, ein Desodorierungsmittel, das in Wasser kaum löslich oder unlöslich ist, und ein pilzbefallverhütendes Mittel, das in Wasser kaum löslich oder unlöslich ist.

Es ist bevorzugt, daß die Bahn 1 bis 30 g Desodorierungsmittel pro 1 m² Bahn und 0,1 bis 3 g pilzbefallverhütendes Mittel pro 1 m² der Bahn umfaßt.

Vom praktischen Gesichtspunkt her besitzt die erfindungsgemäße Schicht zwei Aufbauten bzw. Konstruktionen. In einer Ausführungsform werden das Desodorierungsmittel und das pilzbefallverhütende Mittel in das Vinylchloridharz gemischt und sind darin enthalten. In der anderen Ausführungsform umfaßt die Bahn eine Schicht aus dem Vinylchloridharz und eine andere dünne Schicht, die auf der Vinylchloridharzschicht vorgesehen ist, wobei die dünne Schicht das Desodorierungsmittel und das pilzbefallverhütende Mittel enthält. Die dünne Schicht kann aus Papier, Stoff, einem Harzübergzug oder einem Klebstoff gebildet sein.

Insbesondere wird erfindungsgemäß eine desodorierende und schädlingsbefallverhütende Harzbahn, enthaltend ein Desodorierungsmittel und ein Pilzbefallverhütungsmittel, die beide in Wasser kaum löslich oder unlöslich sind und in eine Vinylchloridharzbahn oder eine dünne Schicht, die darauf laminiert ist, eingearbeitet werden, vorgesehen.

Als Desodorierungsmittel, das in Wasser kaum löslich oder unlöslich ist, werden anorganische Salze bevorzugt. Beispiele solcher Desodorierungsmittel schließen basisches Zinkcarbonat und Eisen(II)sulfat-Monohydrat ein. Bevorzugte pilzbefallverhütende Mittel schließen N-(Fluordichlormethylthio)phthalimid und N,N-Dimethyl-N'-phenyl-N'-(fluordichlormethylthio)sulfamid ein. Diese Desodorierungs- und Pilzbefallverhütungsmittel werden gemäß einer der nachstehenden Verfahren auf eine Vinylchloridharzbahn aufgebracht.

- (1) Sie werden mit einem Ausgangsmaterial aus Vinylchloridharzpulver oder -paste gemischt, gefolgt von Formen in eine Bahn, wodurch sie in die Bahn eingearbeitet werden.
- (2) Sie werden mit einem Oberflächenübergugsmaterial einer Vinylchloridharzbahn gemischt, gefolgt von Beschichten.
- (3) Sie werden in einen Klebstoff zum Verbinden bzw. Verkleben einer Vinylchloridharzbahn mit einer Verkleidungs- bzw. Futterbahn (lining sheet) eingearbeitet.
- (4) Sie werden in einen Klebstoff zum Verbinden bzw. Verkleben eines Wandübergugsmaterials mit einer Wand eingearbeitet.
- (5) Sie werden in einer Übergugsschicht aus einem Futter- bzw. Verkleidungsmaterial eingearbeitet, wenn das Futtermaterial beschichtet wird, oder ein Futter- bzw. Verkleidungsmaterial wird mit ihnen imprägniert.

Das Desodorierungs- und Pilzbefallverhütungsmittel wird nicht notwendigerweise in die gleiche Position eingearbeitet. Beispielsweise kann basisches Zinkcarbonat nicht in eine Vinylchloridharzpaste eingearbeitet werden, da es sich zersetzt und seine Wirksamkeit bei einer Temperatur von 180 bis 200°C, welche die

Gelbildungstemperatur der Vinylchloridharzpaste ist, verliert. Im Gegensatz dazu kann Eisen(II)sulfat-Monohydrat in eine Vinylchloridharzpaste eingearbeitet werden. Da N-(Fluordichlormethylthio)-phthalimid bei etwa 130°C schmilzt, sich jedoch auch bei 200°C noch nicht zersetzt, kann es seine Wirkung zeigen durch das Verfahren, bei dem es in die Harzpaste eingearbeitet wird, sofern es gut dispergiert ist. Unabhängig davon, ob eine Laminierung durchgeführt wird oder nicht, beträgt die Menge des Desodorierungsmittels, das in der Produktbahn enthalten ist, geeigneterweise 1 bis 30 g/m², während die Menge des Pilzbefallverhütungsmittels geeigneterweise 0,1 bis 3 g/m² beträgt.

Erfindungsgemäß können Vinylchloridprodukten, wie einem Wandbekleidungsmaterial, einer Kunstleder- bzw. Imitatlederbahn und einer Tasche, desodorierende, schimmelverhütende und pilzbefallverhütende Wirkungen verliehen werden. Probleme, wie Entfärbung, Verschlechterung und Verlust der Wirksamkeit aufgrund einer Benetzung mit Wasser, Absorption von Wasser oder dergleichen, treten nicht auf. Insbesondere, wenn die erfindungsgemäße Bahn als Wandbekleidungsmaterial verwendet wird, entsteht kein schlechter Geruch, wodurch die Umgebungsbedingungen der Bewohner verbessert werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Die Teile sind jeweils in Gewicht angegeben.

Beispiel 1

Eine Vinylchloridzusammensetzung mit der folgenden Formulierung wurde in einem Mischer gemischt und in eine Bahn unter Verwendung eines Vierwalzenbrustkalenders geformt.

| | | |
|--|-----------|----|
| Vinylchloridharzpulver (Geon 121, hergestellt von Nippon Zeon Co., Ltd.) | 100 Teile | |
| gemahlener Kalkstein | 15 Teile | |
| Dioctylphthalat | 50 Teile | 25 |
| Dioctyladipat | 15 Teile | |
| Epoxidweichmacher (Paraplex G-62) | 3 Teile | |
| Titanweiß | 15 Teile | |
| pilzbefallverhütendes Mittel [N-(Fluordichlormethylthio)phthalimidpulver] | 1 Teil | 30 |

Die Mischungstemperatur betrug 140°C, während die Kalandriertemperatur 175°C betrug. Die erhaltene Vinylchloridharzbahn besaß eine Dicke von 0,16 mm und ein Grundgewicht von 210 g/m².

Die Vinylchloridharzbahn wurde bedruckt und geprägt zur Wanddekoration. Eine Dispersion aus einem basischen Zinkcarbonatpulver in dreifacher Menge, bezogen auf Methanol, wurde mit dergleichen Menge eines Vinylacetat/Acrylsäurecopolymerklebstoffs (Sebian A800, Feststoffgehalt: 50%, Methanollösung) gemischt, um einen Klebstoff mit einem Desodorierungsmittel herzustellen. Die Vinylchloridbahn und ein flammenfestes Papier (organisches schwefelhaltiges halogenhaltiges flammenfestes Mittel Noni-nen 513, hergestellt von Marubishi Yuka Kogyo Co., Ltd.) wurden laminiert und bei 80°C getrocknet, um ein Wandbekleidungsmaterial herzustellen. Das erhaltene Material besaß die folgenden Gehalte an Desodorierungsmittel und Pilzbefallverhütungsmittel:

| | | |
|--------------------------------------|--|----|
| basisches Zinkcarbonat | 8 g/m ² (in der Klebstoffschicht) | |
| N-(Fluordichlormethylthio)phthalimid | 1,0 g/m ² (in der Vinylchloridbahn) | 45 |

Die schimmelverhütenden, pilzbefallverhütenden und desodorierenden Wirkungen des vorstehenden Wandbekleidungsmaterials wurden untersucht.

Die schimmelverhütende Wirkung wurde gemäß JIS Z 2911 (Verfahren zum Testen der Pilzbeständigkeit) untersucht. Das Testergebnis war 3 (gemäß einer Bewertung in 3 Punkten: "3" bedeutet, daß kein Wachstum von Hyphe in einem geimpften Teil eines Teststücks beobachtet wurde).

Die pilzbefallverhütende Wirkung wurde gemäß AATCC-Testverfahren 100-1981 (3 cm × 3 cm, Durchschnittswert, erhalten durch dreimalige Wiederholung des Versuchs) untersucht. Die Rate der Abnahme an Bakterien nach 6 Stunden betrug 99,9% für Staphylococcus aureus, 96% für Excherichia coli und 99,9% für Pseudomonas aeruginosa.

Die desodorierende Wirkung wurde als Verhältnis der Gaskonzentration nach 4 Stunden zu der Anfangsgaskonzentration ausgedrückt, wenn ein Teststück von 11 cm × 18 cm in einen 6,3-Liter-Exsikkator gegeben wurde. Das Verhältnis betrug 0,07 mit Ammoniak (Anfangskonzentration: etwa 100 ppm) und 0,01 mit Schwefelwasserstoff (Anfangskonzentration: etwa 35 ppm).

Beispiel 2

Ein Stapelfasermusselin (Kette: einfädiges Garn Nr. 30; 89 Fäden/in, Schuß: einfädiges Garn Nr. 30; 60 Fäden/in, Musselinbindung) wurde als Grundstoff verwendet. Der Grundstoff wurde mit einer Vinylchloridharzzusammensetzung mit der folgenden Formulierung beschichtet, um eine Polyvinylchloridlederbahn herzustellen:

| | |
|---|-----------|
| Vinylchloridharzpulver (Geon 121, hergestellt von Nippon Zeon Co., Ltd.) | 100 Teile |
|---|-----------|

| | | |
|---|--|----------|
| | Dioctylphthalat | 35 Teile |
| | Dioctyladipat | 20 Teile |
| | polymerer Weichmacher mittlerer Viskosität | 10 Teile |
| | hydrierter Triphenylweichmacher | 10 Teile |
| 5 | gemahlener Kalkstein | 50 Teile |

Die Paste wurde dann auf den Grundstoff unter Verwendung einer Dreiwalzenumkehrauftragsmaschine mit Obenaufgabe aufgebracht und durch einen Vorerwärmungssofen (100 bis 120°C) und einen Erwärmungssofen (180 bis 200°C) geleitet, um ein Gelieren bzw. ein Festwerden der Vinylchloridharzschicht zu bewirken. Auf diese Weise wurde eine Vinylchloridlerschicht erhalten. Daraufhin wurde ein Außenüberzug mit der folgenden Formulierung auf die Oberfläche der Vinyllederbahn gegenüberliegend dem Grundstoff aufgebracht:

| | | |
|----|--|----------|
| | Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymerzusammensetzung (Denkalac, Feststoffgehalt: 50%) | 20 Teile |
| 15 | Ethylacetat | 40 Teile |
| | Methylethylketon | 20 Teile |
| | Methanol | 10 Teile |
| | basisches Zinkcarbonatpulver | 10 Teile |
| 20 | Pilzbefallverhütungsmittel | |
| | [N-(Fluordichlormethylthio)phthalimidpulver] | 1 Teil |

Die Beschichtung wurde unter Verwendung einer Dreiwalzenumkehrauftragsmaschine mit Untenaufgabe bewirkt, und das Trocknen wurde bei 80°C durchgeführt. Auf diese Weise wurde ein Wandbekleidungsmaterial erhalten. Das erhaltene Wandbekleidungsmaterial besaß die folgenden Gehalte an Desodorierungsmittel und Pilzbefallverhütungsmittel:

basisches Zinkcarbonat: 6 g/m² (in der Überzugsschicht)
N-(Fluordichlormethylthio)phthalimid: 0,6 g/m²
(in der Überzugsschicht).
Die Schimmelverhütungs-, Pilzbefallverhütungs- und Desodorierungswirkungen wurden untersucht und es wurde gefunden, daß im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie in Beispiel 1 erzielt wurden.

Beispiel 3

Ein Plastisol wurde aus einer gleichmäßigen Zusammensetzung aus 100 Teilen einer Paste aus Vinylchloridharz, Sumilit PXN, Handelsname, erhältlich von Sumitomo Chemical, 80 Teilen Dioctylphthalat, 3 Teilen eines Stabilisators aus Cadmium und Barium, 20 Teilen Titanoxid, 6 Teilen eines Schäumungsmittels aus Azo-dicarbonbonsäureamid, 20 Teilen eines Desodorierungsmittels aus einem basischen Zinkcarbonatpulver mit einer Größe von 5 µm oder weniger, 20 Teilen eines Desodorierungsmittels aus einem Aluminiumsulfatpulver mit einer Größe von 5 µm oder weniger, 3 Teilen eines Pilzbefallverhütungsmittels aus einem N-(Fluordichlormethylthio)phthalsäureimidpulver und 40 Teilen Toluol als Viskositätskontrollmittel hergestellt.

Das erhaltene Plastisol wurde auf eine Bahn aus einem flammenverzögernd Papier in einer Dicke von 0,2 mm aufgebracht. Die beschichtete Bahn wurde auf 210°C über 40 Sekunden erwärmt, um zu einem Gel auszuhärten und die Beschichtung zu schäumen und eine Vinylchloridharzbahn zu erhalten.

Getrennt davon wurde eine andere Bahn auf die gleiche Weise, wie vorstehend angegeben, erhalten mit der Ausnahme, daß kein Desodorierungs- und kein Pilzbefallverhütungsmittel verwendet wurden. Diese Bahn wurde als Kontrolle verwendet.

Die zwei Bahnen wurden bezüglich der desodorierenden Wirkung auf die gleiche Weise, wie in Beispiel 1 angegeben, untersucht mit der Ausnahme, daß die Gasaussetzungszeit und die Anfangskonzentration des Gases, wie in Tabelle 1 angegeben, verwendet wurden.

Sie wurden ebenfalls bezüglich ihrer schimmelverhütenden Wirkung gemäß dem Verfahren in JIS Z 2911 untersucht. Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäße Bahn mit 3 bewertet wurde, was zeigt, daß kein Schimmel auf der Testbahn gefunden wurde, und daß die Kontrolle mit 1 bezeichnet wurde, was zeigt, daß 1/3 oder mehr des Oberflächebereichs der Testbahn mit Schimmel bedeckt war.

Tabelle 1

| Testprobe | Beispiel 3 | Kontrolle |
|--|------------|-----------|
| Gas Ammoniak in einer Konzentration von 1000 ppm | | |
| in 60 Minuten | 0,225 | 0,90 |
| in 120 Minuten | 0,045 | 0,80 |
| Schwefelwasserstoff in einer Konzentration von 500 ppm | | |
| in 60 Minuten | 0,17 | 0,96 |
| in 120 Minuten | 0,03 | 0,90 |